

Rec'd PCT/PTO 07 APR 2005

PCT/JP03/12798

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

06.10.03	RECEIVED
04 DEC 2003	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 0 月    8 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 9 4 8 2 1  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 2 9 4 8 2 1 ]

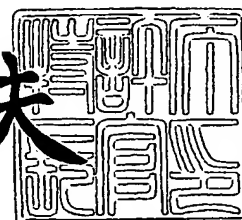
出      願      人                      クラレメディカル株式会社  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 1 7 0 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 K01899GP00

【提出日】 平成14年10月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A61K 6/083

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 クラレメディカル株式  
                                会社内

    【氏名】 武井 満

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 3 - 1 - 6 クラレメディカル株式  
                                会社内

    【氏名】 大月 純一

【特許出願人】

    【識別番号】 301069384

    【氏名又は名称】 クラレメディカル株式会社

    【代表者】 大橋 克巳

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 157267

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 歯科用コーティング用キット

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸性基含有重合性単量体（a）、水（b）および水溶性溶剤（c）を含有するプライマー組成物（I）、重合性単量体（d）および重合開始剤（e）を含有するコーティング組成物（II）、並びに多官能性重合性単量体（f）、揮発性溶剤（g）および重合開始剤（h）を含有する表面滑沢性組成物（III）から構成されることを特徴とする歯科用コーティング用キット。

【請求項2】 プライマー組成物（I）における酸性基含有重合性単量体（a）の含有量が1～90重量%、水（b）の含有量が1～90重量%、水溶性溶剤（c）の含有量が10～98重量%であり、コーティング組成物（II）における重合性単量体（d）の含有量が40～99.99重量%、重合開始剤（e）の含有量が0.01～10重量%であり、表面滑沢性組成物（III）における多官能性重合性単量体（f）の含有量が40～98重量%、揮発性溶剤（g）の含有量が1～60重量%、重合開始剤（h）の含有量が0.01～10重量%である請求項1記載の歯科用コーティング用キット。

【請求項3】 重合性単量体（d）がオレフィン性二重結合を分子内に1または2個有している重合性単量体を50重量%以上含有している重合性単量体であり、多官能性重合性単量体（f）がオレフィン性二重結合を分子内に3個以上有している重合性単量体を70重量%以上含有している多官能性重合性単量体である請求項1または2記載の歯科用コーティング用キット。

【請求項4】 漂白後の歯のコーティング用キットである請求項1～3のいずれか一項記載の歯科用コーティング用キット。

【請求項5】 歯の表面に、プライマー組成物（I）からなる層、コーティング組成物（II）からなる層および表面滑沢性組成物（III）からなる層をこの順に積層してなるコーティング層を形成するための、請求項1～4のいずれか一項記載の歯科用コーティング用キット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、歯科分野において用いられる歯科用コーティング用キットに関する。より詳しくは、特に、歯の審美修復（例えば、歯のマニキュア）、歯のエナメル欠損部の修復、齲蝕予防などの目的で、歯の表面を被覆（コーティング）する際に好適に使用されるコーティング用キットに関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来より歯科治療において、補綴物の金属色や変色歯を遮蔽するためのオペカーや、齲蝕予防を目的とした隣接歯部分のコーティング材やシーラントなどが、歯や補綴物の表面をコーティングする材料として使用されている。また、近年、美容の一環として歯を白くする目的や、変色歯・着色歯の審美修復の手段として、歯のマニキュアが提案されている。

**【0003】**

例えば、歯の表面滑沢性付与材、エナメル質欠損による着色歯の審美修復材、歯のマニキュア、オペカーとして好適な可視光重合硬化性組成物が、特許文献1～7に記載されている。これらの特許文献には、各種の多官能（メタ）アクリレートと揮発性溶剤および重合開始剤からなる組成物が開示されている。

**【0004】****【特許文献1】**

特開昭63-183904号公報

**【特許文献2】**

特開平4-29910号公報

**【特許文献3】**

特開平4-69311号公報

**【特許文献4】**

特開平4-69312号公報

**【特許文献5】**

特開平4-360809号公報

**【特許文献6】**

特開平 4-366111 号公報

## 【特許文献 7】

特開平 4-366113 号公報

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記特許文献 1～7 に記載されている可視光重合硬化性組成物は、表面硬化性に優れているので、重合硬化後に滑沢な表面を有する硬化物が得られるものの、歯に対する接着性が十分とは言えないため、歯の表面にコーティングした際には、そのコーティング層が歯の表面から剥離しやすい。さらに、これらの可視光重合硬化性組成物の硬化物は硬く脆いため、咬合による応力などにより、歯のコーティング層の一部が小さく欠けて剥離すること（チッピング）や、コーティング層の破折が起りやすいという問題がある。

## 【0006】

したがって本発明の目的は、歯のマニキュア、歯牙のエナメル欠損部の修復、あるいは齲蝕防止の目的で歯の表面をコーティングする際に使用されるコーティング用キットであって、特に、歯に対する優れた接着性を有し、表面滑沢性に優れ、しかも破折やチッピングが非常に生じにくいコーティング層を歯の表面に形成するために好適に用いることができるコーティング用キットを提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、歯の表面をコーティングするために好適に用いることができるコーティング用キットを鋭意研究した結果、多官能性重合性単量体を含有する表面滑沢性組成物を歯の表面に直接塗布してコーティング層を形成するのではなく、まず酸性基含有重合性単量体、水および水溶性溶剤を含有するプライマー組成物からなる層を歯の表面に塗布し、さらに該塗布層の表面に重合性単量体および重合開始剤を含有するコーティング組成物を塗布、硬化して中間層を形成した後、さらに該中間層の表面に表面滑沢性組成物を塗布、硬化して多層構造のコーティング層を形成することにより、得られるコーティング層が歯に対して強力に接着

して長期に亘って歯から脱落せず、しかもコーティング層のチッピングや破折が著しく抑制されることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0008】

すなわち本発明は、

[1] 酸性基含有重合性単量体 (a)、水 (b) および水溶性溶剤 (c) を含有するプライマー組成物 (I)、重合性単量体 (d) および重合開始剤 (e) を含有するコーティング組成物 (II)、並びに多官能性重合性単量体 (f)、揮発性溶剤 (g) および重合開始剤 (h) を含有する表面滑沢性組成物 (III) から構成されることを特徴とする歯科用コーティング用キット；

[2] プライマー組成物 (I) における酸性基含有重合性単量体 (a) の含有量が 1～90 重量%、水 (b) の含有量が 1～90 重量%、水溶性溶剤 (c) の含有量が 10～98 重量%であり、コーティング組成物 (II) における重合性単量体 (d) の含有量が 40～99.99 重量%、重合開始剤 (e) の含有量が 0.01～10 重量%であり、表面滑沢性組成物 (III) における多官能性重合性単量体 (f) の含有量が 40～98 重量%、揮発性溶剤 (g) の含有量が 1～60 重量%、重合開始剤 (h) の含有量が 0.01～10 重量%である上記 [1] 記載の歯科用コーティング用キット；

[3] 重合性単量体 (d) がオレフィン性二重結合を分子内に 1 または 2 個有している重合性単量体を 50 重量%以上含有している重合性単量体であり、多官能性重合性単量体 (f) がオレフィン性二重結合を分子内に 3 個以上有している重合性単量体を 70 重量%以上含有している多官能性重合性単量体である上記 [1] または [2] 記載の歯科用コーティング用キット；

[4] 漂白後の歯のコーティング用キットである上記 [1] ～ [3] のいずれか一項記載の歯科用コーティング用キット；

[5] 歯の表面に、プライマー組成物 (I) からなる層、コーティング組成物 (II) からなる層および表面滑沢性組成物 (III) からなる層をこの順に積層してなるコーティング層を形成するための、上記 [1] ～ [4] のいずれか一項記載の歯科用コーティング用キット；

に関する。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明の歯科用コーティング用キットは、プライマー組成物（I）、コーティング組成物（II）および表面滑沢性組成物（III）の3種類の組成物の組み合わせから構成されている。

## 【0010】

まず最初に、本発明の歯科用コーティング用キットを構成するプライマー組成物（I）について詳細に説明する。該プライマー組成物（I）は、歯の表面に接着性に優れた層を形成するための組成物であり、酸性基含有重合性単量体（a）、水（b）および水溶性溶剤（c）を含有する。

## 【0011】

本発明においてプライマー組成物（I）に使用される酸性基含有重合性単量体（a）は、コーティング層が歯に対する接着性を確保するために必要である。かかる酸性基含有重合性単量体（a）としては、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、カルボン酸基またはスルホン酸基等の酸性基を有し、さらにアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、ビニルベンジル基等の重合可能な不飽和基を有する重合性単量体であり、中でもメタクリロイル基あるいはアクリロイル基を不飽和基として有するものが好適に使用される。

## 【0012】

リン酸基含有重合性単量体としては、例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンホスフェート、4-（メタ）アクリロイルオキシブチルジハイドロジェンホスフェート、5-（メタ）アクリロイルオキシペンチルジハイドロジェンホスフェート、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンホスフェート、7-（メタ）アクリロイルオキシヘプチルジハイドロジェンホスフェート、8-（メタ）アクリロイルオキシオクチルジハイドロジェンホスフェート、9-（メタ）アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンホスフェート、10-（メタ）アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、

11- (メタ) アクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンホスフェート、  
12- (メタ) アクリロイルオキシドデシルジハイドロジェンホスフェート、1  
6- (メタ) アクリロイルオキシヘキサデシルジハイドロジェンホスフェート、  
20- (メタ) アクリロイルオキシエイコシルジハイドロジェンホスフェート、  
4- [2- (メタ) アクリロイルオキシエチル] シクロヘキシルオキシジハイド  
ロジェンホスフェート、ジ [2- (メタ) アクリロイルオキシエチル] ハイドロ  
ジェンホスフェート、ジ [3- (メタ) アクリロイルオキシプロピル] ハイドロ  
ジェンホスフェート、ジ [4- (メタ) アクリロイルオキシブチル] ハイドロジ  
ェンホスフェート、ジ [5- (メタ) アクリロイルオキシペンチル] ハイドロジ  
ェンホスフェート、ジ [6- (メタ) アクリロイルオキシヘキシル] ハイドロジ  
ェンホスフェート、ジ [7- (メタ) アクリロイルオキシヘプチル] ハイドロジ  
ェンホスフェート、ジ [8- (メタ) アクリロイルオキシオクチル] ハイドロジ  
ェンホスフェート、ジ [9- (メタ) アクリロイルオキシノニル] ハイドロジェ  
ンホスフェート、ジ [10- (メタ) アクリロイルオキシデシル] ハイドロジェ  
ンホスフェート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルフェニルハイドロジェ  
ンホスフェート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルヘキシルハイドロジェ  
ンホスフェート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチル 2'-プロモオクチ  
ルハイドロジェンホスフェート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルオクチ  
ルハイドロジェンホスフェート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルノニル  
ハイドロジェンホスフェート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルデシルハ  
イドロジェンホスフェート、2- (メタ) アクリロイルオキシブチルデシルハ  
イドロジェンホスフェート、(メタ) アクリロイルオキシエチルフェニルホスホ  
ネート等、特開平3-294286号公報に記載されている(8-メタクリロキシ  
)オクチル-3-ホスホノプロピオネート、(9-メタクリロキシ)ノニル-3  
-ホスホノプロピオネート、(10-メタクリロキシ)デシル-3-ホスホノプ  
ロピオネート、(6-メタクリロキシ)オクチル-3-ホスホノアセテート、(  
10-メタクリロキシ)デシル-3-ホスホノアセテート等、特開昭62-28  
1885号公報に記載されている2-メタクリロイルオキシエチル(4-メトキ  
シフェニル)ハイドロジェンホスフェート、2-メタクリロイルオキシプロピル



(4-メトキシフェニル) ハイドロジェンホスフェート等、さらには、特開昭52-113089号公報、特開昭53-67740号公報、特開昭53-69494号公報、特開昭53-144939号公報、特開昭58-128393号公報、特開昭58-192891号公報に例示されているリン酸基含有疎水性重合性単量体、およびこれらの酸塩化物が挙げられる。さらには、上記記載のリン酸基含有重合性単量体のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩類、アンモニウム塩類が挙げられる。

#### 【0013】

ピロリン酸基含有重合性単量体としては、例えば、ピロリン酸ジ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕、ピロリン酸ジ〔3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル〕、ピロリン酸ジ〔4-（メタ）アクリロイルオキシブチル〕、ピロリン酸ジ〔5-（メタ）アクリロイルオキシペンチル〕、ピロリン酸ジ〔6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシル〕、ピロリン酸ジ〔7-（メタ）アクリロイルオキシヘプチル〕、ピロリン酸ジ〔8-（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕、ピロリン酸ジ〔9-（メタ）アクリロイルオキシノニル〕、ピロリン酸ジ〔10-（メタ）アクリロイルオキシデシル〕、ピロリン酸ジ〔12-（メタ）アクリロイルオキシドデシル〕等、およびこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩類、アンモニウム塩類が挙げられる。

#### 【0014】

チオリン酸基含有重合性単量体としては、例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンジチオホスフェート、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンジチオホスフェート、4-（メタ）アクリロイルオキシブチルジハイドロジェンジチオホスフェート、5-（メタ）アクリロイルオキシペンチルジハイドロジェンジチオホスフェート、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンジチオホスフェート、7-（メタ）アクリロイルオキシヘプチルジハイドロジェンジチオホスフェート、8-（メタ）アクリロイルオキシオクチルジハイドロジェンジチオホスフェート、9-（メタ）アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンジチオホスフェート、10-（メタ）アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンジチオホスフェート等、およびこれら

の酸塩化物、アルカリ金属塩類、アンモニウム塩類等が挙げられる。

#### 【0015】

カルボン酸基含有重合性単量体としては、例えば、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルオキシカルボニルフタル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルオキシカルボニルフタル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシオクチルオキシカルボニルフタル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシデシルオキシカルボニルフタル酸、およびこれらの酸無水物、6-(メタ)アクリロイルアミノヘキシルカルボン酸、8-(メタ)アクリロイルアミノオクチルカルボン酸、9-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 1-ノナンジカルボン酸、10-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 1-デカンジカルボン酸、11-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 1-ウンデカンジカルボン酸、(メタ)アクリル酸、マレイン酸等およびこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩類、アンモニウム塩類等が挙げられる。

#### 【0016】

スルホン酸基含有重合性単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリルアミドエチルスルホン酸、3-(メタ)アクリルアミドプロピルスルホン酸、4-(メタ)アクリルアミドブチルスルホン酸、6-(メタ)アクリルアミドヘキシルスルホン酸、8-(メタ)アクリルアミドオクチルスルホン酸、10-(メタ)アクリルアミドデシルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のスルホン酸基を含有する化合物およびこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩類、アンモニウム塩類等が挙げられる。

#### 【0017】

これらの酸性基含有重合性単量体(a)の中では、リン酸基含有重合性単量体が接着性に優れるので、好適に使用される。なかでも、分子内に炭素鎖6~25のアルキレン基並びにアルキル基および/またはフェニル基を有するリン酸基含有重合性単量体、さらに好ましくは、炭素鎖6~12のアルキレン基を有するリン酸基含有重合性単量体が好ましく使用される。

#### 【0018】

これらの酸性基含有重合性単量体(a)は、1種または複数種類の組み合わせで用いられる。酸性基含有重合性単量体(a)の含有量は、あまり少なくても、

また、あまり多くても、コーティング層の歯に対する接着強力が低下する場合があるので、プライマー組成物（I）全重量に対して1～90重量%が好ましく、5～70重量%がより好ましく、10～50重量%がさらに好ましい。

#### 【0019】

本発明においてプライマー組成物（I）に使用される水（b）は、上記の酸性基含有重合性単量体（a）の歯に対する脱灰力を促進させることを目的に配合される。該水（b）はコーティング層と歯との接着力に悪影響を及ぼす不純物を実質的に含有していないものであれば使用することができるが、蒸留水またはイオン交換水を使用するのが好ましい。水（b）の含有量は、あまり少なくても、また、あまり多くても、コーティング層の歯に対する接着強力が低下する場合があるので、プライマー組成物（I）全重量に対して1～90重量%が好ましく、3～70重量%がより好ましく、5～50重量%がさらに好ましい。

#### 【0020】

本発明においてプライマー組成物（I）に使用される水溶性溶剤（c）とは、酸性基含有重合性単量体（a）を溶解することができ、かつ25℃における水に対する溶解度が5重量%以上の溶剤のことである。該水溶性溶剤（c）としては、25℃における水に対する溶解度が30重量%以上のものが好ましく、任意の割合で水に溶解可能な溶剤がより好ましい。かかる水溶性溶剤（c）としては、例えば、エタノール、メタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等の常圧の沸点が150℃以下の溶剤；ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、ポリエチレングリコール等の常圧の沸点が150℃を超える溶剤を挙げることがでる。さらに、これらの溶剤の他に、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（オキシエチレン基の数が9以上のもの）等の親水性のアクリレート系重合性単量体や、2-トリメチルアンモニウムエチル（メタ）アクリルクロライド、（メタ）アク

リルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等の親水性重合性単量体を挙げることができる。これらのなかでも、常圧の沸点が150℃以下の溶剤や親水性のアクリレート系重合性単量体が好適に使用される。

#### 【0021】

水溶性溶剤（c）として上記した常圧の沸点が150℃以下の溶剤、より好ましくは常圧の沸点が100℃以下の溶剤を使用すると、得られたプライマー組成物（I）を歯の表面に塗布した際に、歯科用エアーシリンジ等にて容易に該溶剤を蒸散させることができるので好ましい。また、水溶性溶剤（c）として上記した親水性重合性単量体を使用すると、酸性基含有重合性単量体（a）と反応して重合し、コーティング層と歯との接着性が向上するので好ましい。さらに、親水性重合性単量体のなかでも、親水性のアクリレート系重合性単量体がより好ましい。

#### 【0022】

これらの水溶性溶剤（c）は、1種または複数種類の組み合わせで用いられる。これらの水溶性溶剤（c）の含有量は、あまり少なくても、また、あまり多くても、コーティング層の歯に対する接着強度が低下する場合があるので、プライマー組成物（I）全重量に対して10～98重量%が好ましく、10～90重量%がより好ましく、10～60重量%がさらに好ましい。

#### 【0023】

プライマー組成物（I）には、接着性、機械的強度および塗布性をさらに向上させる目的で、必要に応じて、上記の酸性基含有重合性単量体（a）および水溶性溶剤（c）として用いることが出来る親水性重合性単量体以外に、疎水性重合性単量体を含有させてもよい。かかる疎水性重合性単量体とは、25℃における水に対する溶解度が5%よりも小さいものであり、より好ましくは水に対する溶解度が1%以下のものである。例えば、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、（メタ）アクリル酸、 $\alpha$ -ハロゲン化アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸等のエステル類；（メタ）アクリルアミド誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノ-N-ビニル誘導体、スチレン誘導体等のうち、上記の水に対する溶解度を有するものが挙げられる。これらの中でも（メタ）ア

クリル酸エステルが好適に用いられる。

【0024】

以下に疎水性重合性単量体に相当する（メタ）アクリル酸エステルの例を示すが、一つのオレフィン性二重結合を有する単量体を一官能性単量体とし、オレフィン性二重結合の数に応じて、二官能性単量体、三官能性単量体等と表現する。

【0025】

（イ）一官能性単量体：

メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、2，3－ジブロモプロピル（メタ）アクリレート、3－メタクリロイルオキシブロピルトリメトキシシラン、11－メタクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0026】

（ロ）二官能性単量体：

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジル（メタ）アクリレート、2，2－ビス〔4－（メタ）アクリロイルオキシエトキシフェニル〕プロパン、2，2－ビス〔4－（メタ）アクリロイルオキシポリエトキシフェニル〕プロパン、2，2－ビス〔4－〔3－（メタ）アクリロイルオキシ－2－ヒドロキシプロポキシ〕フェニル〕プロパン、1，2－ビス〔3－（メタ）アクリロイルオキシ－2－ヒドロキシプロポキシ〕エタン、1，2－ビス（3－メタクリロイルオキシ－2－ヒドロキシプロポキシ）エタン、〔2，2，4－トリメチルヘキサメチレンビス（2－カルバモイルオキシエチル）〕ジメタクリレート等が挙げられる。

【0027】

（ハ）三官能性以上の単量体：

トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、N, N' - (2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン) ビス [2- (アミノカルボキシ) プロパン-1, 3-ジオール] テトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

#### 【0028】

これらの疎水性重合性単量体は1種類または複数種類の組み合わせで用いることができる。これらの疎水性重合性単量体の含有量は、あまり多いと、コーティング層の歯に対する接着強度が低下する場合があるので、通常、プライマー組成物（I）全重量に対して1～70重量%が好ましく、3～50重量%がより好ましく、5～30重量%がさらに好ましい。

#### 【0029】

プライマー組成物（I）には、接着性の向上を目的として、必要に応じて、さらに公知の重合開始剤（光重合開始剤および／または化学重合開始剤）を配合することができる。

#### 【0030】

光重合開始剤としては、例えば、 $\alpha$ -ジケトン類、ケタール類、チオキサントン類、アシルホスフィンオキサイド類、 $\alpha$ -アミノアセトフェノン類などが挙げられる。

#### 【0031】

$\alpha$ -ジケトン類としては、例えば、カンファーキノン、ベンジル、2, 3-ペントンジオンなどが挙げられる。

#### 【0032】

ケタール類としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等が挙げられる。

#### 【0033】

チオキサントン類としては、例えば、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

#### 【0034】

アシルホスフィンオキサイド類としては、例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(ベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、トリス(2, 4-ジメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド、トリス(2-メトキシベンゾイル)ホスフィンオキサイド、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジ(2, 6-ジメチルフェニル)ホスホネート、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキサイドおよび特公平3-57916号公報に開示されている水溶性のアシルホスフィンオキサイド化合物などが挙げられる。

#### 【0035】

$\alpha$ -アミノアセトフェノン類としては、例えば、2-ベンジルージメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ベンジルージエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ベンジルージメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、2-ベンジルージエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、2-ベンジルージメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ペンタノン-1、2-ベンジルージエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ペンタノン-1などが挙げられる。

#### 【0036】

これらの光重合開始剤は、1種または複数種類の組み合わせで用いられる。これらの光重合開始剤の含有量は、プライマー組成物(I)全重量に対して0.01~10重量%が好ましく、0.05~7重量%がより好ましく、0.1~5重量%がさらに好ましい。

## 【0037】

これらの光重合開始剤は単独で使用してもよいが、より光硬化性を促進させるために第3級アミン類、アルデヒド類、チオール基を有する化合物等の重合促進剤をさらに併用することができる。

## 【0038】

第3級アミン類としては、例えば、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ビス〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕-N-メチルアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブトキシエチル、N-メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、N，N-ジ（2-ヒドロキシエチル）-p-トリイジン等が挙げられる。

## 【0039】

アルデヒド類としては、例えば、ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド等が挙げられる。

## 【0040】

チオール基を有する化合物としては、例えば、2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、チオ安息香酸等が挙げられる。

## 【0041】

これらの重合促進剤は、1種または複数種類の組み合わせで用いられる。これらの重合促進剤の含有量は、プライマー組成物（I）全重量に対して0.01～10重量%が好ましく、0.05～7重量%より好ましく、0.1～5重量%がさらに好ましい。

## 【0042】

化学重合開始剤としては、例えば、酸化剤と還元剤よりなるレドックス系の重合開始剤が好適に用いられる。

## 【0043】

酸化剤としては、例えば、ジアシルパーオキシサイド類、パーオキシエステル類、ジアルキルパーオキシサイド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキシサイド



類、ヒドロパーオキサイド類などの有機過酸化物が挙げられる。具体例としては、ジアシルパーオキサイド類としてはベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイド等が挙げられる。パーオキシエステル類としては、例えば、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。

#### 【0044】

ジアルキルパーオキサイド類としては、例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等が挙げられる。パーオキシケタール類としては、例えば、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。ケトンパーオキサイド類としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイド等が挙げられる。ヒドロパーオキサイド類としては、例えば、t-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、p-ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド等が挙げられる。

#### 【0045】

還元剤としては、芳香族第3級アミン、脂肪族第3級アミンおよびスルフィン酸またはその塩などが好適な還元剤として使用される。芳香族第3級アミンとしては、例えば、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-m-トルイジン、N, N-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 4-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-4-エチルアニリン、N, N-ジメチル-4-イソプロピルアニリン、N, N-ジメチル-4-t-ブチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 5-ジ-t-ブチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 4-ジメチル

アニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－4－エチルアニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－4－イソプロピルアニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－4－t－ブチルアニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－3，5－ジイソプロピルアニリン、N，N－ビス（2－ヒドロキシエチル）－3，5－ジブチルアニリン、4－ジメチルアミノ安息香酸エチル、4－ジメチルアミノ安息香酸n－ブトキシエチル、4－ジメチルアミノ安息香酸（2－メタクリロイルオキシ）エチル等が挙げられる。

#### 【0046】

脂肪族第3級アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N－メチルジエタノールアミン、N－エチルジエタノールアミン、N－n－ブチルジエタノールアミン、N－ラウリルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、（2－ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、N－メチルジエタノールアミンジメタクリレート、N－エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンモノメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミントリメタクリレート等が挙げられる。

#### 【0047】

スルフィン酸またはその塩としては、例えば、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、トルエンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸ナトリウム、トルエンスルフィン酸カリウム、トルエンスルフィン酸カルシウム、トルエンスルフィン酸リチウム、2，4，6－トリメチルベンゼンスルフィン酸、2，4，6－トリメチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2，4，6－トリメチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2，4，6－トリメチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2，4，6－トリメチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2，4，6－トリエチルベンゼンスルフィン酸、2，4，6－トリエチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2，4，6－トリエチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2，4，6－トリエチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2，4，6－トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸、2，4，6－トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2，4，6－トリイソプロピルベ

ンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カルシウム等が挙げられる。

#### 【0048】

これらの化学重合開始剤は、1種または数種組み合わせて用いることができる。これらの化学重合開始剤の含有量は、プライマー組成物（I）全重量に対して0.01～10重量%が好ましく、0.05～7重量%がより好ましく、0.1～5重量%がさらに好ましい。

#### 【0049】

プライマー組成物（I）には、塗布性、流動性などを向上させるために、必要に応じて、さらにフィラーを配合することができる。かかるフィラーとしては、無機系フィラーあるいは有機系フィラーおよびこれらの複合体が用いられる。無機系フィラーとしては、シリカあるいはカオリン、クレー、雲母、マイカなどのシリカを基材とする鉱物、シリカを基材とし、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $BaO$ 、 $La_2O_3$ 、 $SrO_2$ 、 $CaO$ 、 $P_2O_5$ 等を含有するセラミックスやガラスの類、特にランタンガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ソーダガラス、リチウムボロシリケートガラス、亜鉛ガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、バイオガラス等が挙げられる。さらには結晶石英、ヒドロキシアパタイト、アルミナ、酸化イットリウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウム等も好適に用いられる。

#### 【0050】

有機系フィラーとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、多官能メタクリレートの重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム等が挙げられる。また、これらの有機系フィラーに無機フィラーが分散したり、無機フィラーを種々の重合性単量体にてコーティングした無機/有機複合フィラー等も挙げられる。

#### 【0051】

これらのフィラーは、プライマー組成物（I）の流動性の調整や、塗布性等を向上させるためにシランカップリング剤等の公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。かかる表面処理剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのフィラーは、単独または複数種類を組み合わせて配合される。

#### 【0052】

これらのフィラーの平均粒径としては、 $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。これらのフィラーの含有量は、通常、プライマー組成物（I）の全重量に対して $0.1 \sim 50$ 重量%が好ましく、 $0.1 \sim 30$ 重量%がより好ましい。フィラーの含有量が $50$ 重量%を超える場合には、コーティング層の歯に対する接着性が低下する場合がある。

#### 【0053】

また、プライマー組成物（I）には、歯に対する脱灰力を促進させるために、必要に応じて、さらに上記の該酸性基含有重合性単量体（a）よりも $pK_a$ が小さく、かつ重合性基を有さない酸を配合することができる。かかる酸としては、リン酸、硝酸、硫酸等の無機酸類；酢酸、クエン酸、トリクロロ酢酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸類が挙げられる。しかし、これらの重合性基を有さない酸は、歯質に対して損傷を与えたり、コーティング層の歯に対する接着力を低下させることがあるので、該酸の含有量は、プライマー組成物（I）の全重量に対して $0.1 \sim 10$ 重量%が好ましく、 $0.1 \sim 5$ 重量%がさらに好ましい。

#### 【0054】

さらに、プライマー組成物（I）には、重合禁止剤、着色剤、蛍光剤、紫外線吸収剤などを添加してもよい。また、抗菌性を付与する目的で、セチルピリジニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、（メタ）アクリロイルオキシデシルピリジニウムプロマイド、（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロライド、ト

リクロサン等の抗菌性物質を配合してもよい。

#### 【0055】

次に、本発明の歯科用コーティング用キットを構成するコーティング組成物（II）について詳細に説明する。

このコーティング組成物（II）は、先に説明したプライマー組成物（I）から形成される層と、後述する表面滑沢性組成物（III）から形成される層との間の中間層を形成するための組成物であり、該中間層は、表面滑沢性組成物（III）から形成される最表層のチッピングや破折を防止するための緩衝層として必要である。該コーティング組成物（II）は、重合性単量体（d）および重合開始剤（e）を含有する。

#### 【0056】

コーティング組成物（II）に使用される重合性単量体（d）としては、プライマー組成物（I）から形成される層の表面にポリマー層を形成することが出来る重合性単量体であれば特に制限されることなく使用できる。該重合性単量体（d）としては、例えば、プライマー組成物（I）に用いられる水溶性溶媒（c）として先に例示した親水性重合性単量体や、プライマー組成物（I）に必要な応じて含有させることができる疎水性重合性単量体として先に例示した重合性単量体や、プライマー組成物（I）に用いられる酸性基含有重合性単量体（a）として先に例示した重合性単量体を用いることができる。これらの中でも、オレフィン性二重結合を分子内に1または2個有している重合性単量体を、重合性単量体（d）の全重量に対して50重量%以上の割合で含有させて使用するのが好ましく、70重量%以上の割合で含有させて使用するのがより好ましい。好ましい重合性単量体（d）としては、具体的には、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1,3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のオレフィン性二重結合を分子内に1個有する単官能性の親水性重合性単量体；ポリエチレングルコールジ（メタ）アクリレート（オキシエチレン基の数が9）等のオレフィン性二重結合を分子内に2個有する二官能性の親水性重合性単量体；エチレングリコールジ

(メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 10-デカンジオールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A ジグリシジル (メタ) アクリレート、2, 2-ビス [4- (メタ) アクリロイルオキシエトキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (メタ) アクリロイルオキシポリエトキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- [3- (メタ) アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ] フェニル] プロパン、1, 2-ビス [3- (メタ) アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ] エタン、1, 2-ビス (3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) エタン、[2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス (2-カルバモイルオキシエチル)] ジメタクリレート等のオレフィン性二重結合を分子内に 2 個有する二官能性の疎水性重合単量体を挙げることができる。

#### 【0057】

これらの重合性単量体の中から、得られるコーティング組成物 (II) の粘度、重合性、得られるコーティング層の強度などを考慮して適当な重合性単量体を選択し、1 種類または複数種類の組み合わせで用いることができる。これらのなかでも、親水性重合性単量体と疎水性重合性単量体とを組み合わせると、歯に対する濡れ性や浸透性に優れ、硬化後の靱性が高いコーティング層が得られるので好適である。また、酸性基含有重合性単量体を用いると、コーティング層の歯に対する接着性が向上するため好ましい。酸性基含有重合性単量体のなかでも、特にリン酸基含有重合性単量体を用いると、歯のみならず、金属、レジン、ポーセレン等の歯科用修復材料に対する接着性にも優れたコーティング層が得られるので好ましい。重合性単量体 (d) の含有量は、あまり少ないとコーティング組成物 (II) の塗布性、流動性、操作性などが低下する場合があるので、コーティング組成物 (II) の全重量に対して 40~99.99 重量%が好ましく、60~99.95 重量%がより好ましい。なお、酸性基含有重合性単量体を用いる場合には、その含有量があまり多いとコーティング組成物 (II) の重合性が低下する場合があるので、その含有量は重合性単量体 (d) の全重量に対し 0.1~3

0重量%が好ましく、0.1～20重量%がより好ましい。

#### 【0058】

コーティング組成物 (II) に用いられる重合開始剤 (e) としては、公知の重合開始剤 (光重合開始剤および/または化学重合開始剤) を配合することができる。重合開始剤 (e) としては、例えば、プライマー組成物 (I) に必要に応じて含有させることができる重合開始剤として先に例示した光重合開始剤や化学重合開始剤を、1種または複数種類の組み合わせで用いることができる。重合開始剤 (e) の含有量は、コーティング組成物 (II) 全重量に対して、0.01～10重量%が好ましく、0.05～7重量%がより好ましく、0.1～5重量%がさらに好ましい。

#### 【0059】

重合開始剤として光重合開始剤を使用する場合には、より光硬化性を促進させるために重合促進剤をさらに併用することができる。この重合促進剤としては、例えば、プライマー組成物 (I) に必要に応じて含有させることができる重合促進剤として先に例示した第3級アミン類、アルデヒド類、チオールを有する化合物等を、1種または複数種類の組み合わせで用いることができる。重合促進剤の含有量は、コーティング組成物 (II) 全重量に対して、0.01～10重量%が好ましく、0.05～7重量%がより好ましく、0.1～5重量%がさらに好ましい。

#### 【0060】

コーティング組成物 (II) には、コーティングする歯の色を遮蔽したり、コーティング層の明度を上げるなどの審美性の観点から、必要に応じて、屈折率が1.9以上の無機フィラー (i) を、好ましくは屈折率が2.1以上の無機フィラーを配合することができる。屈折率が1.9以上の無機フィラー (i) としては、例えば、酸化チタン (屈折率: 2.49～2.90)、酸化ジルコニウム (屈折率: 2.13～2.19)、酸化亜鉛 (屈折率: 2.00～2.02) などを挙げることができる。これらの無機フィラー (i) は1種類または複数種類の組み合わせで用いられる。これらの無機フィラー (i) の平均粒径としては、0.01～100  $\mu\text{m}$  が好ましく、0.1～80  $\mu\text{m}$  がより好ましい。これらの無機

フィラー (i) の含有量は、コーティング組成物 (II) の全重量に対して 0.1 ~ 20 重量%が好ましく、0.2 ~ 10 重量%がより好ましい。

#### 【0061】

コーティング組成物 (II) には、機械的強度、塗布性、容器からの採取性、操作性などを向上させるために、あるいは上記の無機フィラー (i) を使用する際に、該無機フィラー (i) の沈降を抑制するために、上記無機フィラー (i) 以外のフィラーを使用することができる。かかるフィラーとしては、プライマー組成物 (I) に必要に応じて含有させることができるフィラーとして先に例示した無機系フィラーのうち屈折率が 1.9 未満の無機系フィラー、有機系フィラーおよびこれらの複合体を用いることができる。これらのフィラーは単独または数種類組み合わせる用いられる。これらのフィラーの含有量は、コーティング組成物 (II) の全重量に対して 0.1 ~ 60 重量%が好ましく、1 ~ 40 重量%がより好ましい。フィラーの平均粒径としては、0.001 ~ 50  $\mu\text{m}$  が好ましい。

#### 【0062】

また、上記の屈折率が 1.9 以上の無機フィラー (i) の沈降を抑制する目的や、コーティング組成物 (II) の塗布性や操作性を向上させる目的でフィラーを添加する場合には、平均粒径が 0.001 ~ 0.1  $\mu\text{m}$  のコロイドシリカ (j) を、コーティング組成物 (II) の全重量に対して 1 ~ 40 重量%含有させるのが好ましい。コロイドシリカ (j) としては、例えば、デグサ社の商品名「アエロジル」に代表される噴霧熱分解法によって得られる粒子径の小さいシリカや、湿式法によって得られるシリカゾル、ゾルゲル法で得られる単分散シリカなどが挙げられる。

#### 【0063】

コーティング組成物 (II) に、必要に応じて配合することができる上記各種フィラーは、コーティング組成物 (II) の機械的強度、塗布性、操作性、流動性などを向上させるためにシランカップリング剤等の公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。かかる表面処理剤としては、プライマー組成物 (I) の説明において先に例示した表面処理剤を使用することができる。

#### 【0064】



コーティング組成物 (II) には、さらに、必要に応じて、フッ素イオン放出性物質を配合することができる。該フッ素イオン放出性物質を配合した組成物で歯の表面をコーティングすることによって、歯の表面に耐酸性を付与することができる。かかるフッ素イオン放出性物質としては、例えば、フルオロアルミノシリケートガラス等のフッ素ガラス類、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウム等の金属フッ化物、さらには特開平5-85912号公報に記載されているようなメタクリル酸メチルとメタクリル酸フルオリドとの共重合体等のフッ素イオン放出性ポリマーやセチルアミンフッ化水素酸塩等のフッ素イオン放出性物質を挙げることができる。これらのフッ素イオン放出性物質の含有量は、コーティング組成物 (II) の全重量に対して0.05~20重量%が好ましく、0.1~15重量%がより好ましい。

#### 【0065】

コーティング組成物 (II) には、さらに、必要に応じて、顔料を配合することができる。顔料を配合することによって、得られるコーティング層の色調を調整することができる。かかる顔料としては、ベンガラ、フタロシアニンプルー、各種アゾ系顔料などが挙げられ、単独または複数種類を組み合わせる配合することができる。これらの顔料の配合量は、特に限定されず、得られるコーティング層の色調や審美性を考慮して適宜配合することができる。

#### 【0066】

続いて、本発明の歯科用コーティング用キットを構成する表面滑沢性組成物 (III) について詳細に説明する。

この表面滑沢性組成物 (III) は、本発明の歯科用コーティング用キットを用いて歯の表面に形成される多層構造のコーティング層において、最表層を形成するための組成物であり、多官能性重合性単量体 (f)、揮発性溶剤 (g) および重合開始剤 (h) を含有する。

#### 【0067】

表面滑沢性組成物 (III) に使用される多官能性重合性単量体 (f) としては、オレフィン性二重結合を分子内に2個以上有する重合性単量体であれば特に制

限されることなく使用できる。該多官能性重合性単量体 (f) としては、例えば、プライマー組成物 (I) に必要に応じて含有させることができる重合性単量体として先に例示したもののなかで、オレフィン性二重結合を分子内に 2 個以上有するものを使用することができる。これらのなかでも、表面硬化性の観点から、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートなどのオレフィン性二重結合を分子内に 3 個以上有する重合性単量体を、多官能性重合性単量体 (f) の全重量に対して 70 重量%以上の割合で含有させて使用するのが好ましく、80 重量%以上の割合で含有させて使用するのがより好ましい。さらに、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートなどのオレフィン性二重結合を分子内に 5 個以上有する重合性単量体を、上記の割合で使用するのが好ましい。

#### 【0068】

多官能性重合性単量体 (f) の含有量は、表面滑沢性組成物 (III) の全重量に対して、40～98 重量%が好ましく、60～95 重量%がより好ましい。多官能性重合性単量体 (f) の含有量が、40 重量%より少ない場合には、表面滑沢性組成物 (III) の塗布性や操作性が低下する場合がある。

#### 【0069】

表面滑沢性組成物 (III) に使用される揮発性溶剤 (g) は、上記の多官能性重合性単量体 (f) を希釈し、表面滑沢性組成物 (III) の塗布性や操作性を向上させる目的で必要であり、常圧の沸点が 150℃以下の有機溶剤が好ましく、常圧の沸点が 100℃以下の有機溶剤がより好ましい。沸点が 150℃を超える場合には、表面滑沢性組成物 (III) の表面硬化性が低下する場合がある。揮発性溶剤 (g) の具体例としては、例えば、エタノール、メタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン類；1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；蟻酸メチル、蟻酸エチル、

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類などが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。これらのうちでも、（メタ）アクリル酸エステル類は、多官能性重合性単量体（f）と同時に硬化させることができるので好ましく、特に、毒性が低く、沸点が低いメチルメタクリレートが好適に用いられる。

#### 【0070】

揮発性溶剤（g）の含有量は、表面滑沢性組成物（III）の操作性、塗布性、粘度などの観点から、表面滑沢性組成物（III）の全重量に対して1～60重量％が好ましく、5～50重量％がより好ましく、10～40重量％がさらに好ましい。

#### 【0071】

表面滑沢性組成物（III）に用いられる重合開始剤（h）としては、公知の重合開始剤（光重合開始剤および／または化学重合開始剤）を配合することができる。重合開始剤（h）としては、例えば、プライマー組成物（I）に必要な応じて含有させることができる重合開始剤として先に例示した光重合開始剤や化学重合開始剤を、1種または複数種類の組み合わせで用いることができる。これらのなかでも、光重合開始剤が好ましく用いられ、 $\alpha$ -ジケトン類および／またはアシルホスフィンオキサイド類がより好ましく用いられ、特に、重合開始剤自身の色が少なく、硬化後の黄変が小さい点から、2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドが好適に用いられる。重合開始剤（h）の含有量は、表面滑沢性組成物（III）全重量に対して、0.01～10重量％が好ましく、0.05～7重量％がより好ましく、0.1～5重量％がさらに好ましい。

#### 【0072】

重合開始剤として光重合開始剤を使用する場合には、より光硬化性を促進させるために重合促進剤をさらに併用することができる。この重合促進剤としては、例えば、プライマー組成物（I）に必要な応じて含有させることができる重合促

進剤として先に例示した第3級アミン類、アルデヒド類、チオールを有する化合物等を、1種または複数種類の組み合わせで用いることができる。重合促進剤の含有量は、表面滑沢性組成物 (III) 全重量に対して、0.01~10重量%が好ましく、0.05~7重量%がより好ましく、0.1~5重量%がさらに好ましい。

#### 【0073】

表面滑沢性組成物 (III) には、塗布性や操作性を向上させるなどの目的で、必要に応じて、フィラーを配合することができる。これらのフィラーとしては、例えば、プライマー組成物 (I) に必要に応じて含有させることができるフィラーとして先に例示した無機系フィラー、有機系フィラーおよびこれらの複合体を、1種または複数種類の組み合わせで用いることができる。これらのフィラーの含有量としては、表面滑沢性組成物 (III) の全重量に対して0.1~40重量%が好ましく、0.1~20重量%がより好ましい。含有量が40重量%より多くなる場合には、表面滑沢性組成物 (III) の塗布性や操作性が低下する場合がある。

#### 【0074】

さらに、本発明における表面滑沢性組成物 (III) には、必要に応じて、重合禁止剤、顔料、着色剤、蛍光剤、紫外線吸収剤、抗菌性物質などを、本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。

#### 【0075】

本発明の歯科用コーティング用キットの使用法、すなわち該キットを用いたコーティング方法の一例を以下に説明する。

まず、(i) プライマー組成物 (I) を歯の表面に塗布し、必要に応じて歯科用エアーシリンジ等でプライマー組成物 (I) の流動性がなくなる程度まで乾燥させるか、あるいはプライマー組成物 (I) が重合開始剤を含有する場合には、該塗布層を重合硬化させる；(ii) 次いで、プライマー組成物 (I) を塗布した面の表面にコーティング組成物 (II) を塗布し、該塗布層を重合硬化させる；(iii) さらに、前工程 (ii) で重合硬化させた塗布層の表面に、表面滑沢性組成物 (III) を塗布し、該塗布層を重合硬化させることにより、歯の表面に多層

構造のコーティング層を形成させる。

#### 【0076】

上記(ii)の工程で重合硬化させた塗布層の表面に未重合層が多く存在する場合には、上記(iii)の工程において、表面滑沢性組成物(III)の表面硬化性を低下させる場合があるので、例えば、綿球などを用いて、(ii)の工程で重合硬化後の未重合層を拭き取るのが好ましい。

#### 【0077】

上記(ii)の工程におけるコーティング組成物(II)の塗布厚みとしては、0.005～1mmが好ましく、0.01～0.7mmがより好ましく、0.1～0.5mmがさらに好ましい。

#### 【0078】

塗布層に光照射し、該塗布層を重合硬化させる場合には、キセノンランプ、ハロゲンランプ、水銀ランプ、発光ダイオード等の光源が好適に使用される。光照射時間は、光の波長や光量に依存するが、歯科専用の照射器を使用すれば通常3秒から3分間程度で硬化させることが可能である。

#### 【0079】

本発明の歯科用コーティング用キットは、漂白後の歯の表面にも適用することができる。歯の漂白は、歯を白くする手段として近年普及しつつあり、漂白により歯の表面が粗造になることが知られているが、本発明の歯科用コーティング用キットは、この粗造になった歯に対しても好適に用いることができ、漂白の効果を補足する目的や漂白後に色が後戻りする現象を防止することができる。

#### 【0080】

本発明の歯科用コーティング用キットは、歯のみならず、金属、陶材、セラミックス、コンポジット硬化物などの歯科用修復材料の表面に対しても使用することができる。また、本発明の歯科用コーティング組成物は、市販の歯科用金属プライマー、陶材接着用プライマー、次塩素酸塩等の歯面清掃剤と組み合わせて使用してもよい。

#### 【0081】

#### 【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。なお、略称・略号については以下の通りである。

### 【0082】

MDP: 10-メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート

HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

UDMA: [2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス (2-カルバモイルオキシエチル)] ジメタクリレート

U-4TH: N, N' - (2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン) ビス [2-(アミノカルボキシ) プロパン-1, 3-ジオール] テトラメタクリレート

Bis-GMA: ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート

3G: トリエチレングリコールジメタクリレート

DPHA: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

DPPA: ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

MMA: メチルメタクリレート

CQ: カンファークイノン

DMABE: 4-ジメチルアミノ安息香酸エチル

TMDPO: 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド

### 【0083】

#### 実施例 1

MDP (20重量%)、蒸留水 (40重量%) およびHEMA (40重量%) からなるプライマー組成物、UDMA (50重量%)、U-4TH (20重量%)、3G (29重量%)、CQ (0.5重量%)、DMABE (0.5重量%) からなるコーティング組成物、DPHA (73重量%)、MMA (25重量%) およびTMDPO (2重量%) からなる表面滑沢性組成物をそれぞれ調製した。このプライマー組成物、コーティング組成物および表面滑沢性組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、下記の接着力試験方法Iに従って歯に対する接着強度を測定した。また、下記の耐チップング性試験方法Iに従って耐チップング性を評価した。評価結果を表1に示す。

## 【0084】

## 〔接着力試験方法 I〕

(1) 抜去された人の中切歯の唇面のエナメル質表面を「ブラシコーン；日本歯科工業社製」を用いて清掃した後、エナメル質平坦部の中央部分に、直径 3 mm の穴を空けた、厚さ 150  $\mu$ m のテープを貼り、実施例 1 のプライマー組成物をテープの穴の中に塗布した。そのまま 30 秒間静置した後、歯科用エアーシリンジにてプライマー組成物の流動性がなくなる程度まで揮発成分を蒸散させ、その表面に実施例 1 のコーティング組成物を塗布し、穴の中を満たした。この塗布面に対して、歯科用光照射器「ライテル II；群馬ウシオ電気製」を用いて 30 秒間光照射を行い、硬化させた。さらに、この硬化面に対して、実施例 1 の表面滑沢性組成物を小筆を用いて塗布し、上記の歯科用光照射器「ライテル II」を用いて 60 秒間光照射を行って硬化させ、歯に対するコーティングを完了した。

(2) 上記 (1) で得られたコーティングの完了した硬化面に対し、市販の歯科用レジンセメント「パナビア 21；クラレ製」を用いてステンレス製の円柱の棒（直径 5 mm、長さ 1.5 cm）を接着して試験片とした。30 分後に試験片を 37℃ 水中に浸漬し、1 日後に接着強度を測定した。接着強度の測定は、ステンレス製の円柱棒が引張り方向の軸に対して  $\pm 5^\circ$  以下の範囲になるように、数枚の厚さ 0.5 mm の金属製の板を歯にあてて固定し、ステンレス製の棒を下方に引張って実施した。なお、引張り試験の装置は、「オートグラフ；島津製作所製」を用い、クロス・ヘッドスピード 2 mm/min の条件で引張接着強度を測定した。各接着強度の測定値は、8 個の試験片の測定値の平均値で示した。

## 【0085】

## 〔耐チップング性試験方法 I〕

(1) 抜去された人の前歯の舌側面を唇面のエナメル質平坦部と平行になるように削り、厚さ 2 mm の板状に加工した。こうして加工した歯の唇面のエナメル質表面を「ブラシコーン；日本歯科工業社製」を用いて清掃した後、エナメル質平坦部の中央部分に、直径 5 mm の穴を空けた厚さ 150  $\mu$ m のテープを貼り付け、実施例 1 のプライマー組成物を塗布した。30 秒間静置した後、歯科用エアーシリンジにて流動性がなくなる程度まで揮発成分を蒸散させ、その表面に実施

例 1 のコーティング組成物を塗布し、穴の中を満たした。この塗布面に対して、上記の歯科用光照射器「ライテルII」を用いて 30 秒間光照射を行い、硬化させた。さらに、この硬化面に対して、実施例 1 の表面滑沢性組成物を小筆を用いて塗布し、上記の歯科用光照射器「ライテルII」を用いて 60 秒間光照射を行った後、テープを剥すことにより、エナメル質表面に直径 5 mm のコーティング層が形成された板状の歯を得た。かかるコーティング層が形成された歯を縦 3 cm、横 2 cm、厚さ 2 mm の金型の中央部分にコーティング層を上にして設置し、周囲に歯科用コンポジットレジンを充填して歯を固定し、かかる状態で歯科用コンポジットレジンで重合硬化させ試験片とした。

(2) 上記 (1) で得られた試験片を、水を満たした水槽の底面に固定し、コーティング層の上方からハブラシを水平に接触させ、250 g の荷重下に振幅 10 cm で往復滑走させ、コーティング層に対してハブラシの滑走による衝撃を 40000 往復繰り返した。試験後に試験片を取り出し、光学顕微鏡で 10 倍に拡大してコーティング層の円周部分を観察し、一辺が 0.1 mm 以上のチップングの有無を観察した。チップングが認められたものを×、全く認められなかったものを○とした。

#### 【0086】

##### 実施例 2～5

表 1 に示す組成のプライマー組成物、コーティング組成物、表面滑沢性組成物をそれぞれ調製した。このプライマー組成物、コーティング組成物および表面滑沢性組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、実施例 1 と同様に、接着力試験方法 I に従って歯に対する接着強度を、耐チップング性試験方法 I に従って耐チップング性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

#### 【0087】

##### 比較例 1

実施例 1 において、プライマー組成物およびコーティング組成物を適用せずに、表面滑沢性組成物を歯の表面に直接塗布してコーティング層を形成した場合の、該コーティング層の歯に対する接着強度を、下記の接着力試験方法 II に従って測定した。評価結果を表 1 に示す。



なお、下記の耐チップング性試験方法IIに従って耐チップング性を評価したところ、コーティング層は歯から完全に脱落してしまった。

#### 【0088】

##### 〔接着力試験方法II〕

(1) 抜去された人の中切歯の唇面のエナメル質表面を「ブラシコーン；日本歯科工業社製」を用いて清掃した後、エナメル質平坦部の中央部分に、直径3mmの穴を開けた、厚さ150 $\mu$ mのテープを貼り、実施例1の表面滑沢性組成物をテープの穴の中に塗布した。この塗布面に対して、上記の歯科用光照射器「ライテルII」を用いて60秒間光照射を行って硬化させ、歯に対するコーティングを完了した。

(2) 上記(1)で得られたコーティング層の歯に対する接着強度を、前記の接着力試験方法Iの(2)と同様の試験方法に従って測定した。

#### 【0089】

##### 〔耐チップング性試験方法II〕

(1) 抜去された人の前歯の舌側面を唇面のエナメル質平坦部と平行になるように削り、厚さ2mmの板状に加工した。こうして加工した歯の唇面のエナメル質表面を「ブラシコーン；日本歯科工業社製」を用いて清掃した後、エナメル質平坦部の中央部分に、直径5mmの穴を開けた厚さ150 $\mu$ mのテープを貼り付け、実施例1の表面滑沢性組成物を塗布した。この塗布面に対して、上記の歯科用光照射器「ライテルII」を用いて60秒間光照射を行って硬化させた後、テープを剥すことにより、エナメル質表面に直径5mmのコーティング層が形成された板状の歯を得た。

(2) 上記(1)で得られたコーティング層の耐チップング性を前記の耐チップング性試験方法Iの(2)と同様の試験方法に従って評価した。

#### 【0090】

##### 比較例2

実施例1において、コーティング組成物を使用せずに歯にコーティング層を形成させた場合の歯に対する接着強度を、下記の接着力試験方法IIIに従って評価した。評価結果を表1に示す。

なお、下記の耐チップング性試験方法IIIに従って耐チップング性を評価したところ、コーティング層には多数のチップングが認められた。

#### 【0091】

##### 〔接着力試験方法III〕

(1) 抜去された人の中切歯の唇面のエナメル質表面を「ブラシコーン；日本歯科工業社製」を用いて清掃した後、エナメル質平坦部の中央部分に、直径3 mmの穴を空けた、厚さ150  $\mu$ mのテープを貼り、実施例1のプライマー組成物を塗布した。30秒間静置した後、歯科用エアーシリンジにて流動性がなくなる程度まで揮発成分を蒸散させ、その表面に実施例1の表面滑沢性組成物を塗布し、穴の中を満たした。この塗布面に対して、上記の歯科用光照射器「ライテルII」を用いて60秒間光照射を行って硬化させ、歯に対するコーティングを完了した。

(2) 上記(1)で得られたコーティング層の歯に対する接着強度を、前記の接着力試験方法Iの(2)と同様の試験方法に従って測定した。

#### 【0092】

##### 〔耐チップング性試験方法III〕

(1) 抜去された人の前歯の舌側面を唇面のエナメル質平坦部と平行になるように削り、厚さ2 mmの板状に加工した。こうして加工した歯の唇面のエナメル質表面を「ブラシコーン；日本歯科工業社製」を用いて清掃した後、エナメル質平坦部の中央部分に、直径5 mmの穴を空けた厚さ150  $\mu$ mのテープを貼り付け、実施例1のプライマー組成物を塗布した。30秒間静置した後、歯科用エアーシリンジにて流動性がなくなる程度まで揮発成分を蒸散させ、その表面に実施例1の表面滑沢性組成物を塗布し、穴の中を満たした。この塗布面に対して、上記の歯科用光照射器「ライテルII」を用いて60秒間光照射を行って硬化させた後、テープを剥すことにより、エナメル質表面に直径5 mmのコーティング層が形成された板状の歯を得た。

(2) 上記(1)で得られたコーティング層の耐チップング性を前記の耐チップング性試験方法Iの(2)と同様の試験方法に従って評価した。

#### 【0093】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
プライマー組成物	酸性基含有重合性単量体 (a) : MDP (重量%)	20	20	20	20	20		20
	水 (b) : 蒸留水 (重量%)	40	40	40	40	40		40
	水溶性溶剤 (c) : HEMA (重量%)	40	—	40	40	40		40
	エタノール (重量%)	—	40	—	—	—		—
コーティング組成物	重合性単量体 (d) :							
	UDMA (重量%)	50	50	—	50	—		
	U-4TH (重量%)	20	20	—	20	—		
	Bis-GMA (重量%)	—	—	60	—	60		
	3G (重量%)	29	29	39	—	—		
	HEMA (重量%)	—	—	—	29	39		
表面滑沢性組成物	重合開始剤 (e) :							
	CQ (重量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	重合促進剤 :							
	DMABE (重量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
表面滑沢性組成物	多官能性重合性単量体 (f) : DPHA (重量%)	73	73	73	73	73	73	73
	揮発性溶剤 (g) : MMA (重量%)	25	25	25	25	25	25	25
	重合開始剤 (h) : TMDPO (重量%)	2	2	2	2	2	2	2
接着強度 (MPa)		15.4	14.6	14.7	15.7	15.5	0.3	11.2
耐チップング性		○	○	○	○	○	×	×

【0094】

実施例 6～10

表 2 に示す組成のプライマー組成物、コーティング組成物、表面滑沢性組成物をそれぞれ調製した。このプライマー組成物、コーティング組成物および表面滑沢性組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、実施例 1 と同様に、接着力試験方法 I に従って歯に対する接着強度を、耐チップング性試験方法 I に従って耐チップング性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0095】

【表 2】

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
プライマー組成物	酸性基含有重合性単量体 (a) : MDP (重量%)	20	20	20	20	20
	水 (b) : 蒸留水 (重量%)	40	40	40	40	40
	水溶性溶剤 (c) : HEMA (重量%)	40	40	40	40	40
コーティング組成物	重合性単量体 (d) : UDMA (重量%)	50	50	50	50	50
	U-4TH (重量%)	20	20	20	20	20
	3G (重量%)	29	29	29	29	29
	重合開始剤 (e) : CQ (重量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	重合促進剤 : DMABE (重量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
表面滑沢性組成物	多官能性重合性単量体 (f) : DPHA (重量%)	83	—	73	85	70
	DPPA (重量%)	—	73	—	—	—
	揮発性溶剤 (g) : MMA (重量%)	15	25	—	10	25
	エタノール (重量%)	—	—	25	—	—
	重合開始剤 (h) : TMDPO (重量%)	2	2	2	—	—
	CQ (重量%)	—	—	—	2.5	2.5
	重合促進剤 : DMABE (重量%)	—	—	—	2.5	2.5
接着強度 (MPa)		15.6	14.9	15.3	15.8	14.6
耐チップング性		○	○	○	○	○

【0096】

実施例 11～14

表 3 に示す組成のプライマー組成物、コーティング組成物、表面滑沢性組成物をそれぞれ調製した。このプライマー組成物、コーティング組成物および表面滑沢性組成物から構成されるコーティング用キットを用いて、実施例 1 と同様に、接着力試験方法 I に従って歯に対する接着強度を、耐チップング性試験方法 I に従って耐チップング性を評価した。さらに、下記の明度変化の測定方法に従ってコーティングによる歯の明度の変化を測定した。評価結果を表 3 に示す。

## 【0 0 9 7】

## 〔明度変化の測定方法〕

(1) 抜去された人の前歯の舌側面を唇面のエナメル質平坦部と平行になるように削り、厚さ 2 mm の板状に加工した。こうして加工した歯の唇面のエナメル質表面を「ブラシコーン；日本歯科工業社製」を用いて清掃した後、エナメル質平坦部の中央部分に、直径 7 mm の穴を空けた厚さ 1 5 0  $\mu$  m のテープを貼り付け、穴部分の明度指数を測定した ( $L^*_0$ )。明度指数 ( $L^*$ ) の測定は、色差計 (日本電色製、 $\Sigma$  9 0 型、光源は D 6 5 光源、視野 2 度、測色範囲 5 mm  $\phi$ ) を用い、背後に標準白板を置いて測定した〔ここで、 $L^*$  は、J I S - Z 8 7 2 9 に定めた  $L^* a^* b^*$  表色系における明度指数を表す〕。

(2) 上記 (1) で測色した後、テープの穴の中に実施例プライマー組成物を塗布した。3 0 秒間静置した後、歯科用エアーシリンジにて流動性がなくなる程度まで揮発成分を蒸散させ、その表面にコーティング組成物を塗布し、穴の中を満たした。この塗布面に対して、上記の歯科用光照射器「ライテルII」を用いて 3 0 秒間光照射を行い、硬化させた。さらに、この硬化面に対して、表面滑沢性組成物を小筆を用いて塗布し、上記の歯科用光照射器「ライテルII」を用いて 6 0 秒間光照射を行った後、テープを剥すことにより、エナメル質表面に直径 7 mm のコーティング層が形成された板状の歯を得た。

(3) 上記 (2) で得られた板状の歯のコーティング部分の明度指数を上記の (1) と同様にして測定した ( $L^*_1$ )。次式により、コーティングによる明度の変化 ( $\Delta L^*$ ) を算出した。

## 【0 0 9 8】

$$\text{明度の変化 } (\Delta L^*) = L^*_1 - L^*_0$$

## 【0 0 9 9】

【表 3】

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
プライマー組成物	酸性基含有重合性単量体 (a) : MDP (重量%)	20	20	20	20
	水 (b) : 蒸留水 (重量%)	40	40	40	40
	水溶性溶剤 (c) : HEMA (重量%)	40	40	40	40
コーティング組成物	重合性単量体 (d) : UDMA (重量%)	50	50	50	50
	U-4TH (重量%)	20	20	20	20
	3G (重量%)	21.3	20.9	20.5	18.5
	重合開始剤 (e) : CQ (重量%)	0.5	0.5	0.5	0.5
	重合促進剤 : DMABE (重量%)	0.5	0.5	0.5	0.5
	屈折率が1.9以上の無機フィラー(i): 日局酸化チタン粉末(*1) (重量%)	0.2	0.6	1.0	3.0
	コロイドシリカ (j) : アエロジル130(*2) (重量%)	7.5	7.5	7.5	7.5
表面滑沢性組成物	多官能性重合性単量体 (f) : DPHA (重量%)	73	73	73	73
	揮発性溶剤 (g) : MMA (重量%)	25	25	25	25
	重合開始剤 (h) : TMDPO (重量%)	2	2	2	2
接着強度 (MPa)		16.0	15.1	15.7	14.9
耐チップング性		○	○	○	○
明度の変化 (ΔL*)		8.1	17.1	19.5	22.5

\*1: γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランでシラン処理した  
日局酸化チタン粉末

\*2: 日本アエロジル社製

## 【0100】

表1～3から明らかなように、プライマー組成物 (I)、コーティング組成物 (II) および表面滑沢性組成物 (III) から構成される、本発明の歯科用コーティング用キットを用いて歯にコーティング層を形成した場合、得られるコーティング層は歯に対して優れた接着強度を示し、耐チップング性にも優れていた (実

施例 1～14)。これに対し、プライマー組成物 (I) およびコーティング組成物 (II) を適用せずに、表面滑沢性組成物 (III) を歯の表面に直接塗布してコーティング層を形成した場合、得られるコーティング層の歯に対する接着性は低く、耐チッピング性も劣っていた (比較例 1)。また、コーティング組成物 (II) を適用せずに、歯の表面にプライマー組成物 (I) および表面滑沢性組成物 (III) をこの順で塗布してコーティング層を形成した場合、接着強度には優れていたが、耐チッピング性が劣っていた (比較例 2)。

#### 【0101】

また、表 3 から明らかなように、屈折率が 1.9 以上の無機フィラーを含有するコーティング組成物 (II) を用いて歯にコーティング層を形成させた場合、いずれの場合もコーティングによる歯の明度の向上が認められ、審美的な効果にも優れていることが確認された (実施例 11～14)。

#### 【0102】

##### 【発明の効果】

本発明の歯科用コーティング用キットを用いれば、歯に対する優れた接着性を有し、表面滑沢性に優れ、しかも破折やチッピングが非常に生じにくいコーティング層を歯の表面に形成できることから、本発明のキットは、歯のマニキュア、歯牙のエナメル欠損部の修復、あるいは齲蝕防止の目的で歯をコーティングするための歯科用コーティング用キットとして好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 歯に対する優れた接着性を有し、表面滑沢性に優れ、しかも破折やチッピングが非常に生じにくいコーティング層を、歯の表面に形成するためのコーティング用キットを提供すること。

【解決手段】 酸性基含有重合性単量体（a）、水（b）および水溶性溶剤（c）を含有するプライマー組成物（I）、重合性単量体（d）および重合開始剤（e）を含有するコーティング組成物（II）、並びに多官能性重合性単量体（f）、揮発性溶剤（g）および重合開始剤（h）を含有する表面滑沢性組成物（III）から構成されることを特徴とする歯科用コーティング用キット。

【選択図】 なし



特願 2002-294821

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[301069384]

1. 変更年月日

2001年10月23日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津1621番地

氏 名

クラレメディカル株式会社